

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月19日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-183536

出 願 人
Applicant(s):

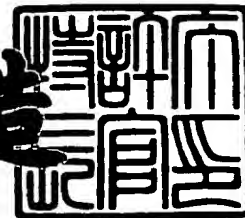
株式会社デンソー



2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3020119

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-70750

【提出日】 平成12年 6月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/409

【発明の名称】 積層型ガスセンサ素子及びその製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

 【氏名】 杉山 富夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000004260

 【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

 【識別番号】 100079142

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

 【識別番号】 100110700

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009276

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9004767

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型ガスセンサ素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板を積層して接合することにより構成された積層型ガスセンサ素子において、

上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板との接合界面の少なくとも一部には SiO_2 を含む結晶相を介在させることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記 SiO_2 を含む結晶相は CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO のいずれか一種以上を含有する多成分系であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、上記接合界面において、上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板とは互いに入り込んだ状態にあることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項において、上記接合界面において、ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板とは互いの結晶格子が連結した状態にあることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項において、上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板との熱膨張率差は 2×10^{-6} 以下であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項において、上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板との一体焼成収縮率差は 3 % 以下であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子。

【請求項 7】 SiO_2 及び Al_2O_3 を含有したジルコニア系固体電解質板用のジルコニア系グリーンシートを準備し、またアルミナ系絶縁板用のアルミナ系グリーンシートとを準備し、両者を接着して未焼成積層体となし、その後一体焼成することを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 において、上記ジルコニア系グリーンシートにおける SiO_2 及び Al_2O_3 の含有量は、グリーンシート中のジルコニア系材料 10

0 重量部に対し SiO_2 の含有量が 0.05～4 重量部、 Al_2O_3 の含有量が 0.5～4 重量部であり、かつ SiO_2 と Al_2O_3 との合計含有量が 4 重量部以下であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 9】 ジルコニア系固体電解質板用のジルコニア系グリーンシートを準備し、また SiO_2 を含有したアルミナ系絶縁板用のアルミナ系グリーンシートとを準備し、両者を接着して未焼成積層体となし、その後一体焼成することを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 10】 請求項 9 において、上記アルミナ系グリーンシートにおける SiO_2 の含有量は、グリーンシート中のアルミナ系材料 100 重量部に対し SiO_2 の含有量が 0.05～10 重量部であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 11】 SiO_2 及び Al_2O_3 を含有したジルコニア系固体電解質板用のジルコニア系グリーンシートを準備し、また SiO_2 を含有したアルミナ系絶縁板用のアルミナ系グリーンシートとを準備し、両者を接着して未焼成積層体となし、その後一体焼成することを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法。

【請求項 12】 請求項 11 において、上記ジルコニア系グリーンシートにおける SiO_2 及び Al_2O_3 の含有量は、グリーンシート中のジルコニア系材料 100 重量部に対し SiO_2 の含有量が 0.05～4 重量部、 Al_2O_3 の含有量が 0.5～4 重量部であり、かつ SiO_2 と Al_2O_3 との合計含有量が 4 重量部以下であり、

かつ上記アルミナ系グリーンシートにおける SiO_2 の含有量は、グリーンシート中のアルミナ系材料 100 重量部に対し SiO_2 の含有量が 0.05～10 重量部であることを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、例えば自動車用内燃機関の空燃比制御等に利用される積層型ガスセンサ素子に関する。

【0002】

【従来技術】

近年、空燃比センサに使用されるガスセンサ素子は、センサ活性時間の短縮や、取付け位置の多様化（例えば、車両床下の排気管取り付け）等から、昇温性能の向上や小型化が求められている。

これに対応する手段として、ガス濃度の検出部とヒータとを一体化した積層型ガスセンサ素子が注目されている。

【0003】

このような積層型ガスセンサ素子は、一般に、電氣的絶縁性と熱伝導の観点から通電により発熱する発熱体を付与したアルミナ系絶縁板、基準ガスの導入部等を設けたアルミナ系絶縁板、酸素イオン導電性を有するジルコニア系固体電解質板等を積層一体化焼成することにより作製する。

例えば、特開昭61-172054号、特開平8-114571号等が知られている。

【0004】

【解決しようとする課題】

しかしながら、上記積層型のガスセンサ素子はジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板という異種の材料を接合することにより構成されているため、両者の接合界面の強度が弱く、耐久性、信頼性に問題がある。

【0005】

この問題について、例えば特開昭61-172054号には次のような解決方法が提案されている。

即ち、アルミナに25～50wt%のジルコニアを添加した応力緩和層を設け、焼結によりこの応力緩和層を介してアルミナ系とジルコニア系という異種の材料を拡散接合させる方法である。

【0006】

しかしながら、この方法で作製した積層型ガスセンサ素子の場合、内部に埋設された発熱体に通電する等、素子が高温に曝された場合、上記応力緩和層の一部が黒化（応力緩和層中のジルコニアが還元される）して脆くなり、素子にクラッ

クが発生してしまうという問題がある。

【 0 0 0 7 】

これに対し、例えば特開平 8 - 1 1 4 5 7 1 号では応力緩和層を用いず、焼結による拡散接合で両者を接合することが提案されている。

しかしこの方法では、アルミナ系とジルコニア系の両材料の一樣な接合が可能となるものの、ミクロ的に見ると接合が完全でない部分が数多く発生しているため、接合界面の耐久性が低く、実用上問題が多かった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子及びこのような素子を製造する方法を提供しようとするものである。

【 0 0 0 9 】

【課題の解決手段】

請求項 1 に記載の発明は、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板を積層して接合することにより構成された積層型ガスセンサ素子において、

上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板との接合界面の少なくとも一部には SiO_2 を含む結晶相を介在させることを特徴とする積層型ガスセンサ素子にある。

【 0 0 1 0 】

本発明において最も注目すべきことは、上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板との接合界面の少なくとも一部には SiO_2 を含む結晶相を介在させることである。

この時、 SiO_2 は結晶相を 1 0 0 w t % とすると 1 0 w t % 以上含まれることが好ましい。これより低いと本発明にかかる効果が得難くなるおそれがある。

【 0 0 1 1 】

次に、本発明の作用につき説明する。

ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間に、ミクロ的に不完全な接合状態が生じるのは、次のような理由があると考えられる。

本発明にかかる積層型ガスセンサ素子は後述するごとくグリーンシートを接合し、その後一体焼成して作製する。この焼成の際に、両シートの界面において、物質移動が十分でない為、上記のごとき不完全な接合が生じると考えられる。

【0012】

本発明にかかる積層型ガスセンサ素子は、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間に SiO_2 を含む結晶相が介在しており、この結晶相が積層型ガスセンサ素子製造時の焼成段階にて自らまたは他の成分と相互作用して液相が生じ、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の物質移動を促すことができる。

よって、本発明にかかる積層型ガスセンサ素子はジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板とが十分に接合した状態にある。

【0013】

また、上記結晶相は SiO_2 を含んでいるため、ジルコニア系固体電解質板の酸素イオン導伝性を損なうことがない。

また、積層型ガスセンサ素子に埋設されたヒータ等の発熱により高温にさらされた場合でも、黒化やマイグレーションが発生しない。従って、積層型ガスセンサ素子の機能が損なわれることを防止できる。

【0014】

以上、本発明によれば、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子を提供することができる。

【0015】

本発明にかかる積層型ガスセンサ素子の具体的な構成は後述する実施形態例等に記載した。

概略としては、被測定ガスと基準ガスとにそれぞれ面した固体電解質板と該固体電解質板の両面に設けた一对の被測定ガス側電極と基準ガス側電極とよりなり、基準ガスを導入する導入部構成用の絶縁板等が設けてあり、更に、各電極や固体電解質板を加熱するための絶縁板より構成されたヒータが一体的に設けてある。

このような構成の素子は複数箇所ですべて固体電解質板と絶縁板とが接合されており、また、各接合界面が強く接着されて気密洩れ等が生じないように構成する必要がある。そのため、接合界面が強固に接合される本発明が一層、有効に作用する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明にかかる積層型ガスセンサ素子として、酸素センサ素子や空燃比センサ素子の他、 NO_x 又は HC 、 CO 等を測定するガスセンサ素子を挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

次に、請求項 2 に記載の発明のように、上記 SiO_2 を含む結晶相は CaO 、 MgO 、 BaO 、 SrO のいずれか一種以上を含有する多成分系であることが好ましい。

これにより、 SiO_2 と他の成分が相互作用して、焼成段階でより液相が発生しやすくなり、接合界面での物質移動が促進されることになり、より強固な接合が達成できる。

【 0 0 1 8 】

次に、請求項 3 に記載の発明のように、上記接合界面において、上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板とは互いに入り込んだ状態にあることが好ましい（後述する図 4 参照）。

これにより、接合界面でアンカー効果が発現し、より強固な接合が実現される。

【 0 0 1 9 】

次に、請求項 4 に記載の発明のように、上記接合界面において、ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板とは互いの結晶格子が連結した状態にあることが好ましい。

これにより、接合界面で結晶格子が連結されて、互いの結晶格子が一体となるため、より強固な接合が実現される。

【 0 0 2 0 】

次に、請求項 5 に記載の発明のように、上記ジルコニア系固体電解質板と上記

アルミナ系絶縁板との熱膨張率差は 2×10^{-6} 以下であることが好ましい。

これにより、加熱時の熱膨張による応力を減らすことができるため、接合界面でのより強固な接合を実現できると共に耐熱性に優れる素子を得ることができる。

上記膨張率差は少なければ少ないほどよく、両者共に等しい場合が最もよい。

【 0 0 2 1 】

次に、請求項 6 に記載の発明のように、上記ジルコニア系固体電解質板と上記アルミナ系絶縁板との一体焼成収縮率差は 3 % 以下であることが好ましい。

これにより、一体焼成時の応力による損傷等を防止することができる。

上記収縮率差は少なければ少ないほどよく、両者共に等しい場合が最もよい。

【 0 0 2 2 】

次に、請求項 7 に記載の発明は、 SiO_2 及び Al_2O_3 を含有したジルコニア系固体電解質板用のジルコニア系グリーンシートを準備し、またアルミナ系絶縁板用のアルミナ系グリーンシートとを準備し、両者を接着して未焼成積層体となし、その後一体焼成することを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法にある。

【 0 0 2 3 】

このような製造方法によれば、一体焼成の際に、ジルコニア系グリーンシートとアルミナ系グリーンシートとの接合界面において、ジルコニア粒子とアルミナ粒子との接触部に、ジルコニア系グリーンシートから溶け出した SiO_2 を主成分とする液相が生じるようになる。

これにより、一体焼成時の接合界面での物質移動が促進され、また液相を構成する成分が一体焼成後の冷却過程等で固化して、接着材として機能する。

よって、強固で完全な接合が達成できる。

【 0 0 2 4 】

また、ジルコニア系グリーンシートは Al_2O_3 を含有しているため、接合界面近傍においてジルコニア系に含まれる Al_2O_3 粒子が Al_2O_3 系のグリーンシートに対し結合し、結果として、図 4 に示すごとく、接合界面においてジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板とが互いに入り込んだ状態を実現することが

できる。

この入り込んだ状態から発するアンカー効果により、より強固な接合が達成できる。

【 0 0 2 5 】

以上、本発明によれば、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子の製造方法を提供することができる。

【 0 0 2 6 】

次に、請求項 8 記載の発明のように、上記ジルコニア系グリーンシートにおける SiO_2 及び Al_2O_3 の含有量は、グリーンシート中のジルコニア系材料 100 重量部に対し SiO_2 の含有量が 0.05～4 重量部、 Al_2O_3 の含有量が 0.5～4 重量部であり、かつ SiO_2 と Al_2O_3 との合計含有量が 4 重量部以下であることが好ましい。

これにより、接合強度や接合性を高めることができる。

【 0 0 2 7 】

仮に、 SiO_2 が 0.05 重量部未満である場合は、接合性が弱く、本発明の効果が得難くなるおそれがある。4 重量部を越えた場合は、ジルコニア系固体電解質板の酸素イオン導電性が低下するおそれがある。

また、 Al_2O_3 が 0.5 重量部未満である場合は、接合性が弱く、本発明の効果が得難くなるおそれがある。4 重量部を越えた場合は、ジルコニア系固体電解質板の酸素イオン導電性が低下するおそれがある。また、 SiO_2 と Al_2O_3 との合計の含有量が 4 重量部を越えた場合も同様に酸素イオン導電性が低下するおそれがある。

なお、ジルコニア系材料については後述する。

【 0 0 2 8 】

次に、請求項 9 記載の発明は、ジルコニア系固体電解質板用のジルコニア系グリーンシートを準備し、また SiO_2 を含有したアルミナ系絶縁板用のアルミナ系グリーンシートとを準備し、両者を接着して未焼成積層体となし、その後一体焼成することを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法にある。

【 0 0 2 9 】

このような製造方法によれば、一体焼成の際に、ジルコニア系グリーンシートとアルミナ系グリーンシートとの接合界面において、ジルコニア粒子とアルミナ粒子との接触部に、アルミナ系グリーンシートから溶け出した SiO_2 を主成分とする液相が生じるようになる。

これにより、一体焼成時の接合界面での物質移動が促進され、また液相を構成する成分が一体焼成後の冷却過程等で固化して、接着材として機能する。

よって、強固で完全な接合が達成できる。

【 0 0 3 0 】

以上、本発明によれば、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子の製造方法を提供することができる。

【 0 0 3 1 】

次に、請求項 1 0 記載の発明のように、上記アルミナ系グリーンシートにおける SiO_2 の含有量は、グリーンシート中のアルミナ系材料 1 0 0 重量部に対し SiO_2 の含有量が 0 . 0 5 ~ 1 0 重量部であることが好ましい。

これにより、接合強度や接合性を高めることができる。

【 0 0 3 2 】

仮に、 SiO_2 が 0 . 0 5 重量部未満である場合は、接合性が弱く、本発明の効果が得難くなるおそれがある。1 0 重量部を越えた場合は、焼成後の材料強度が十分でなく、素子強度が低下し、素子割れが生じやすくなるおそれがある。

【 0 0 3 3 】

次に、請求項 1 1 記載の発明は、 SiO_2 及び Al_2O_3 の少なくとも一方を含有したジルコニア系固体電解質板用のジルコニア系グリーンシートを準備し、また SiO_2 を含有したアルミナ系絶縁板用のアルミナ系グリーンシートとを準備し、両者を接着して未焼成積層体となし、その後一体焼成することを特徴とする積層型ガスセンサ素子の製造方法にある。

【 0 0 3 4 】

このような製造方法によれば、一体焼成の際に、ジルコニア系グリーンシート

とアルミナ系グリーンシートとの接合界面において、ジルコニア粒子とアルミナ粒子との接触部に、アルミナ系グリーンシートから溶け出した SiO_2 を主成分とする液相が生じるようになる。

これにより、一体焼成時の接合界面での物質移動が促進され、また液相を構成する成分が一体焼成後の冷却過程等で固化して、接着材として機能する。

よって、強固で完全な接合が達成できる。

【0035】

以上、本発明によれば、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子の製造方法を提供することができる。

【0036】

次に、請求項12記載の発明のように、上記ジルコニア系グリーンシートにおける SiO_2 及び Al_2O_3 の含有量は、グリーンシート中のジルコニア系材料100重量部に対し SiO_2 の含有量が0.05～4重量部、 Al_2O_3 の含有量が0.5～4重量部であり、かつ SiO_2 と Al_2O_3 との合計含有量が4重量部以下であり、

かつ上記アルミナ系グリーンシートにおける SiO_2 の含有量は、グリーンシート中のアルミナ系材料100重量部に対し SiO_2 の含有量が0.05～10重量部であることが好ましい。

【0037】

これにより、接合強度や接合性を高めることができる。

仮に、ジルコニア系グリーンシート中の SiO_2 が0.05重量部未満である場合は、接合性が弱く、本発明の効果が得難くなるおそれがある。4重量部を越えた場合は、ジルコニア系固体電解質板の酸素イオン導電性が低下するおそれがある。

【0038】

また、ジルコニア系グリーンシート中の Al_2O_3 が0.5重量部未満である場合は、接合性が弱く、本発明の効果が得難くなるおそれがある。4重量部を越えた場合は、ジルコニア系固体電解質板の酸素イオン導電性が低下するおそれがある。

る。また、 SiO_2 と Al_2O_3 との合計の含有量が4重量部を越えた場合も同様に酸素イオン導電性が低下するおそれがある。

【0039】

仮に、アルミナ系グリーンシート中の SiO_2 が0.05重量部未満である場合は、接合性が弱く、本発明の効果が得難くなるおそれがある。10重量部を越えた場合は、焼成後の材料強度が十分でなく、素子強度が低下し、素子割れが発生しやすくなるおそれがある。

【0040】

また、上記ジルコニア系材料とは積層型ガスセンサ素子において酸素イオン導電性の固体電解質として機能する ZrO_2 やこれに対する各種添加物（焼結助剤等）よりなる材料で、バインダー、溶媒類は除外される。

また、アルミナ系材料も同様に絶縁材料として機能する Al_2O_3 やこれに対する各種添加物（焼結助剤等）よりなる材料で、バインダー類は除外される。

また、アルミナ系材料として、Al以外の成分を含む、例えばアルミナ珪酸塩（ムライト $[\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3]$ 等）、ステアタイト等を含んだ各種材料等のアルミナ系の物質も含まれる。

【0041】

また、本発明にかかる積層型ガスセンサ素子の製造方法として、ジルコニア系セラミックシート、アルミナ系セラミックシートに対し、 SiO_2 を含有したペーストを塗布して両グリーンシートを接着し、これを一体焼成してもよい。

また、別途 SiO_2 を含有した接着層をジルコニア系セラミックシート、アルミナ系セラミックシートに対し設けて、一体焼成してもよい。

【0042】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる積層型ガスセンサ素子につき、図1～図5を用いて説明する。

図1、図2に示すごとく、本例の積層型ガスセンサ素子1は、ジルコニア系固体電解質板11とアルミナ系絶縁板13を積層して接合することにより構成され

、図 3 (a) に示すごとく、上記ジルコニア系固体電解質板 1 1 と上記アルミナ系絶縁板 1 3 との接合界面の少なくとも一部には SiO_2 を含む結晶相 1 0 0 が介在する。

【 0 0 4 3 】

以下、詳細に説明する。

本例の積層型ガスセンサ素子 1 は自動車内燃機関の排気系に設置されるガスセンサに内蔵されて使用される。このガスセンサは内燃機関の燃焼制御に利用される空燃比センサである。

【 0 0 4 4 】

図 1、図 2 に示すごとく、本例の積層型ガスセンサ素子 1 (以降素子 1 とする) は、ジルコニア系固体電解質板 1 1 (以降固体電解質板 1 1 とする) と大気を導入する導入部 1 7 が設けられたアルミナ系絶縁板 1 3 (以降絶縁板 1 3 とする) とよりなり、また、別のアルミナ系絶縁板 1 6、2 2 の間に通電により発熱する発熱体 2 5 を埋設したヒータ 2 が一体的に配置されている。

【 0 0 4 5 】

上記固体電解質板 1 1 は、表面側に被測定ガス側電極 1 2 を、裏面側に基準ガス側電極 1 5 を有する。ここに表面側が被測定ガスと対面する側で、裏面側が基準ガスと対面する側である。

また、上記固体電解質板 1 1 の表面側には、被測定ガス側電極 1 2 を保護する電極保護膜 5 0 が配置されている。

【 0 0 4 6 】

また、上記被測定ガス側電極 1 2 には、素子 1 における出力を取り出すためのリード部 1 8 と端子 1 8 1 とが延設されている。同様に、上記基準ガス側電極 1 5 においてもリード部 1 9 及びスルーホール (図示略) を介して表面側に端子 1 9 1 が延設されている。

【 0 0 4 7 】

上記固体電解質板 1 1 の裏面側には、基準ガスの導入部 1 7 となる矩形の切り込み設けた絶縁板 1 3 が配置され、該絶縁板 1 3 の更に裏面側には、絶縁板 1 6 及び絶縁板 2 2、両者の間に設けられた発熱体 2 5 とリード部 2 6、2 7 とより

なるヒータ 2 が配置されている。

【 0 0 4 8 】

図 3，図 4 に本例の素子 1 の固体電解質板 1 1 と絶縁板 1 3 との接合界面の状態を示す説明図を掲載する。

図 3 (a) において，図面上方が固体電解質板 1 1，下方が絶縁板 1 3 で，両者の間が接合界面 1 0 0 である。

接合界面 1 0 0 において，固体電解質板 1 1 を構成するジルコニア系結晶粒 1 0 2 とアルミナ系結晶粒 1 0 3 とが対面し，両者間は図 3 (b) に示すごとく， SiO_2 含有の結晶相 1 0 1 が存在する場合と，図 3 (c) に示すごとく，両結晶粒の結晶格子が連結した状態にある場合とが混在している。

【 0 0 4 9 】

また，図 4 に示すごとく，本例の素子 1 では，接合界面 1 0 0 の全体が凹凸状となって，固体電解質板 1 1 と絶縁板 1 3 とは互いに入り込んだ状態にある。

なお，図 3 (c) に示すごとく，結晶格子が連結する際にはアルミナ系結晶粒 1 0 3 内のアルミナ結晶格子の特定の面と，ジルコニア系結晶粒 1 0 2 内のジルコニア結晶格子の特定の面とにおいて連結する。この特定の面のミラー指数は同図に記載した。

【 0 0 5 0 】

次に，本例の積層型酸素センサ素子 1 の製造方法について説明する。

なお，本例の素子 1 の製造方法において，ジルコニア系材料は ZrO_2 粒子と Y_2O_3 粒子よりなり，アルミナ系材料は Al_2O_3 粒子よりなる。

【 0 0 5 1 】

固体電解質板生シートの製造方法について説明する。

ジルコニア (ZrO_2) とイットリア (Y_2O_3) とを所定の粒度に調整する。

次に，ジルコニアを 94.0 モル%，イットリアを 6.0 モル% を分取し，更にこの混合粉末 100 重量部に対して 0.15 重量部の SiO_2 と 2.0 重量部の Al_2O_3 を分種して，ポットミルにて，所定時間粉碎混合する。

【 0 0 5 2 】

次に，得られた粉碎混合物に，有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合

溶液、バインダーとしてポリビニルブチラール、可塑剤としてティブチルフタレートを加え、スラリーとする。

次に上記スラリーに対しドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ 0.2 mm のシート成形体を得る。

得られたシート成形体を 5 × 70 mm の長方形に切断し、基準ガス側電極からの信号を被測定ガス側電極と導通した端子近傍に引き出すため、必要な部分にスルーホールを設けた。

【 0 0 5 3 】

次に、ジルコニアが添加された Pt ペーストを用いて、被測定ガス側電極 1 2，基準ガス側電極 1 5，リード部 1 8，1 9，端子 1 8 1，1 9 1 用の印刷部をスクリーン印刷により形成した。

以上により、固体電解質板 1 1 用のジルコニア系グリーンシートを得た。

【 0 0 5 4 】

次に、絶縁板 1 3，1 6，2 2 用のアルミナ系グリーンシートの製造方法について説明する。

ホットミルを用いて、所定の粒度のアルミナに対し有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液を、バインダーとしてポリビニルブチラールを、可塑剤としてティブチルフタレートを加え、スラリーとする。

【 0 0 5 5 】

次に上記スラリーに対しドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ 0.4 mm のシート成形体を得る。

得られたシート成形体を 5 × 70 mm の長方形に 3 枚切断し、2 枚はそのまま絶縁板 1 6，2 2 用のアルミナ系グリーンシートとし、残りの 1 枚は 2 × 67 mm の長方形の導入路 1 7 用の切り込みを設け、絶縁板 1 3 用のアルミナ系グリーンシートとした。

また、絶縁板 2 2 用のアルミナ系グリーンシートについては、端部に、外部より発熱体へ通電するため、必要な個所にスルーホールを設け、アルミナ入り Pt ペーストにて発熱体 2 5，リード部 2 6，2 7，図示を略した端子用の印刷部をスクリーン印刷法にて形成した。

【 0 0 5 6 】

次に、電極保護膜 5 0 用の多孔質アルミナ系グリーンシートの製造方法について説明する。

ホットミルを用いて、所定の粒度（ただし、アルミナ系絶縁板用のアルミナ粒子よりも粒径が大きい）のアルミナに対し、有機溶媒としてエタノールとトルエンとの混合溶液を、バインダーとしてポリビニルブチラルを、可塑剤としてティブチルフタレートを加えてスラリーとする。

【 0 0 5 7 】

次に上記スラリーに対しドクターブレード法によるシート成形を行い、厚さ 0 . 2 mm のシート成形体を得る。

得られたシート成形体を 5 × 3 0 mm の長方形に切断し、電極保護膜 5 0 用のアルミナ系グリーンシートとした。

【 0 0 5 8 】

以上のジルコニア系グリーンシート、アルミナ系グリーンシートを所定の順序（図 1、図 2 参照）にて積層し、熱圧着法にて一体化した。

その後、1 5 0 0 °C で 1 時間焼成し、素子 1 を得た。

【 0 0 5 9 】

ジルコニア系グリーンシートに含まれる SiO_2 と Al_2O_3 との量（重量部）が接合界面の接合強度、ジルコニア系固体電解質板への酸素イオン導電性に対し、どのような影響を及ぼすかを調査する目的で、表 1 にかかる組成の素子 1（試料 No. 1 ~ 3 2）を作製し、評価を実施した。

【 0 0 6 0 】

評価項目は、接合性、接合強度、酸素イオン導電性の 3 点である。

接合性については、上述に示した工程にて作成した素子を、素子の長手方向に対して垂直な面にて切り出し、固体電解質板 1 1 と大気を導入する導入部 1 7 が設けられた絶縁板 1 3 との接合界面を SEM（走査型電子顕微鏡）にて 4 0 0 0 倍に拡大して、接合界面の観察を実施した。

接合界面にて接合欠陥が観察されたものは×、観察されなかったものは○と判定した。

【 0 0 6 1 】

接合強度については、上述に示した $5 \times 70 \text{ mm}$ に切り出した厚さ 0.2 mm の固体電解質板 11 用のグリーンシートと厚さ 0.4 mm の絶縁板 13 用のグリーンシートを別途準備し、図 5 (a) に示すごとく、固体電解質板 81 と絶縁板 82 とが接合されたテストサンプル 8 を両グリーンシートを熱圧着 1500°C 、1 時間で焼成して作製した。

なお、同図に示すごとく、固体電解質板 81 と絶縁板 82 との重なり長さ L は 4 mm である。

【 0 0 6 2 】

そして、図 5 (b) に示すごとく、上記テストサンプル 8 の両端を引張試験機の固定部 80 に固定して、矢線方向に引っ張った。

引張試験の結果は SiO_2 、 Al_2O_3 の添加のない No. 1 の破断荷重を 1 として相対評価結果として表 1 にまとめた。

また、その破断形態についてはテストサンプル 8 そのものに異常が生じなかったものを一、テストサンプル 8 そのものが破壊されたものを母材破断と記載した。

【 0 0 6 3 】

酸素イオン導電性については、上述に示した工程で作製した素子を、A/F 13 の雰囲気曝し、素子温度 700°C に加熱して、発生起電力の大きさにて評価した。

【 0 0 6 4 】

また、表 1 より以下の事が分かる。

(1) SiO_2 の添加にて、接合性は良好となり、接合強度は向上する。しかし、酸素イオン導伝性という点から 5 重量部添加した試料 No. 8 では特性が損なわれ、好ましくない。

(2) Al_2O_3 の添加では、接合強度は向上するものの、接合性は良好ではない。また、酸素イオン導伝性という点から 5 重量部添加した試料 No. 14 では特性が損なわれ、好ましくない。

(3) SiO_2 、 Al_2O_3 の双方を添加した時は、接合性は良好となり、接合

強度は向上するが、イオン導伝性という点から両者の合計添加量が4重量部を越えた場合（つまり試料No. 17, 18, 23, 27, 29～32）では特性が損なわれ、好ましくない。

【0065】

次に、本例の作用につき説明する。

本例の素子1は製造の際にジルコニア系グリーンシート中に SiO_2 を含ませてある。よって、この製法により得られた素子1では、ジルコニア系固体電解質板11とアルミナ系絶縁板13との間に SiO_2 を含む結晶相101が介在した状態にある。

この相はガスセンサ素子作製時の一体焼成の際に液相となるため、 SiO_2 を含有する液相を介して焼成時に物質移動が発生する。

【0066】

よって、本例にかかる積層型ガスセンサ素子1はジルコニア系固体電解質板11とアルミナ系絶縁板13とが十分に接合した状態にある。

また、上記結晶相101は接合等に関与する SiO_2 は、ジルコニア系固体電解質板11の酸素イオン導伝性を損なわず、かつ、素子1に埋設されたヒータ2の発熱により高温にさらされた場合でも、黒化やマイグレーションが発生しない。

従って、素子1の機能が損なわれることも防止できる。

【0067】

以上、本例によれば、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子や製造方法を提供することができる。

【0068】

【表 1】

(表 1)

No.	SiO ₂ 含有量 (重量部)	Al ₂ O ₃ 含有量 (重量部)	接合性	破断荷重 (相対値)	状態	起電力 (V)
1	0.0	0.0	×	1	—	0.9
2	0.1	0.0	○	1.2	母材破断	0.9
3	0.1	0.0	○	1.3	母材破断	0.9
4	1.0	0.0	○	1.3	母材破断	0.9
5	2.0	0.0	○	1.3	母材破断	0.9
6	3.0	0.0	○	1.3	母材破断	0.9
7	4.0	0.0	○	1.3	母材破断	0.9
8	5.0	0.0	○	1.3	母材破断	0.8
9	0.0	0.5	×	1.1	—	0.9
10	0.0	1.0	×	1.1	—	0.9
11	0.0	2.0	×	1.1	—	0.9
12	0.0	3.0	×	1.15	—	0.9
13	0.0	4.0	×	1.15	—	0.9
14	0.0	5.0	×	1.15	—	0.75
15	0.1	0.5	○	1.3	母材破断	0.9
16	0.1	1.0	○	1.3	母材破断	0.9
17	0.1	4.0	○	1.3	母材破断	0.9
18	0.1	5.0	○	1.3	母材破断	0.7
19	1.0	0.5	○	1.3	母材破断	0.9
20	1.0	1.0	○	1.3	母材破断	0.9
21	1.0	2.0	○	1.3	母材破断	0.9
22	1.0	3.0	○	1.3	母材破断	0.9
23	1.0	4.0	○	1.3	母材破断	0.65
24	2.0	0.5	○	1.3	母材破断	0.9
25	2.0	1.0	○	1.3	母材破断	0.9
26	2.0	2.0	○	1.3	母材破断	0.9
27	2.0	3.0	○	1.3	母材破断	0.6
28	3.0	0.5	○	1.3	母材破断	0.9
29	3.0	1.0	○	1.3	母材破断	0.9
30	3.0	2.0	○	1.3	母材破断	0.55
31	4.0	0.5	○	1.3	母材破断	0.85
32	4.0	1.0	○	1.3	母材破断	0.65

【0069】

実施形態例 2

また、図 1、図 2 以外の構造の、図 6～図 11 にかかる積層型ガスセンサ素子についても、実施形態例 1 と同様に、ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との接合界面の少なくとも一部に SiO₂ を含む結晶相を介在させることで、実施形態例 1 と同様の作用効果を得ることができる。

【0070】

図 6、図 7 にかかる積層型ガスセンサ素子 1 は、ジルコニア系固体電解質板 1 1 と大気を導入する導入部 1 7 が設けられたアルミナ系絶縁板 1 6 とよりなり、また、アルミナ系絶縁板 1 6 と別のアルミナ系絶縁板 2 2 の間に通電により発熱する発熱体 2 5、リード部 2 6、2 7 を埋設したヒータ 2 が一体的に配置されている。

【0071】

上記固体電解質板 1 1 は、表面側に被測定ガス側電極 1 2 を、裏面側に基準ガス側電極 1 5 を有する。また、表面側には被測定ガス側電極 1 2 を保護する電極保護膜 5 0 が配置されている。

【0072】

また、上記被測定ガス側電極 1 2 には、素子 1 における出力を取り出すためのリード部 1 8 と端子 1 8 1 とが延設されている。同様に、上記基準ガス側電極 1 5 においてもリード部 1 9 及びスルーホール（図示略）を介して表面側に端子 1 9 1 が延設されている。

【0073】

また、図 8～図 1 1 はヒータ 2 を持たない構成の積層型ガスセンサ素子 1 である。

図 8、図 9 に示す積層型ガスセンサ素子 1 は、ジルコニア系固体電解質板 1 1 と大気を導入する導入部 1 7 が設けられたアルミナ系絶縁板 1 6 1 とよりなり、上記固体電解質板 1 1 は、表面側に被測定ガス側電極 1 2 を、裏面側に基準ガス側電極 1 5 を有する。また、表面側には被測定ガス側電極 1 2 を保護する電極保護膜 5 0 が配置されている。

【0074】

また、上記被測定ガス側電極 1 2 には、素子 1 における出力を取り出すためのリード部 1 8 と端子 1 8 1 とが延設されている。同様に、上記基準ガス側電極 1 5 においてもリード部 1 9 及びスルーホール（図示略）を介して表面側に端子 1 9 1 が延設されている。

【0075】

また、図 1 0、図 1 1 に示す積層型ガスセンサ素子 1 は、ジルコニア系固体電

解質板 1 1 と大気を導入する導入部 1 7 が設けられたアルミナ系絶縁板 1 3, 1 6 とよりなり, 上記固体電解質板 1 1 は, 表面側に被測定ガス側電極 1 2 を, 裏面側に基準ガス側電極 1 5 を有する。また, 表面側には被測定ガス側電極 1 2 を保護する電極保護膜 5 0 が配置されている。

【 0 0 7 6 】

また, 上記被測定ガス側電極 1 2 には, 素子 1 における出力を取り出すためのリード部 1 8 と端子 1 8 1 とが延設されている。同様に, 上記基準ガス側電極 1 5 においてもリード部 1 9 及びスルーホール (図示略) を介して表面側に端子 1 9 1 が延設されている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例 1 における, 積層型ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 2】

実施形態例 1 における, 積層型ガスセンサ素子の斜視展開図。

【図 3】

実施形態例 1 における, 接合界面の説明図。

【図 4】

実施形態例 1 における, 接合界面の説明図。

【図 5】

実施形態例 1 における, (a) 引張試験に用いるサンプルの説明図, (b) 引張試験の説明図。

【図 6】

実施形態例 2 における, 積層型ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 7】

実施形態例 2 における, 積層型ガスセンサ素子の斜視展開図。

【図 8】

実施形態例 2 における, 一体的なヒータのない積層型ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 9】

実施形態例 2 における、一体的なヒータのない積層型ガスセンサ素子の斜視展開図。

【図 1 0】

実施形態例 2 における、一体的なヒータのない他の構成の積層型ガスセンサ素子の断面説明図。

【図 1 1】

実施形態例 2 における、一体的なヒータのない他の構成の積層型ガスセンサ素子の斜視展開図。

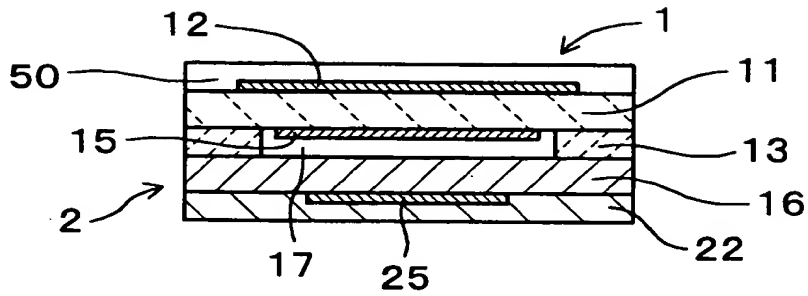
【符号の説明】

- 1 . . . 積層型ガスセンサ素子,
- 1 1 . . . ジルコニア系固体電解質板,
- 1 3 . . . アルミナ系絶縁板,
- 1 0 0 . . . 接合界面,
- 1 0 1 . . . 結晶相,

【書類名】 図面

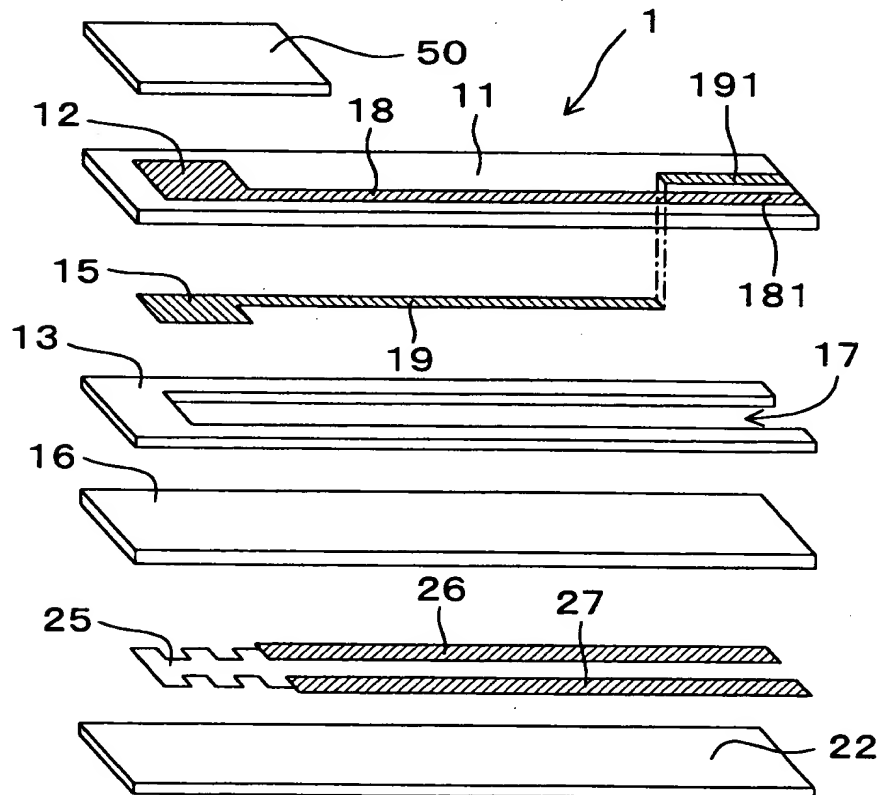
【図 1】

(図 1)



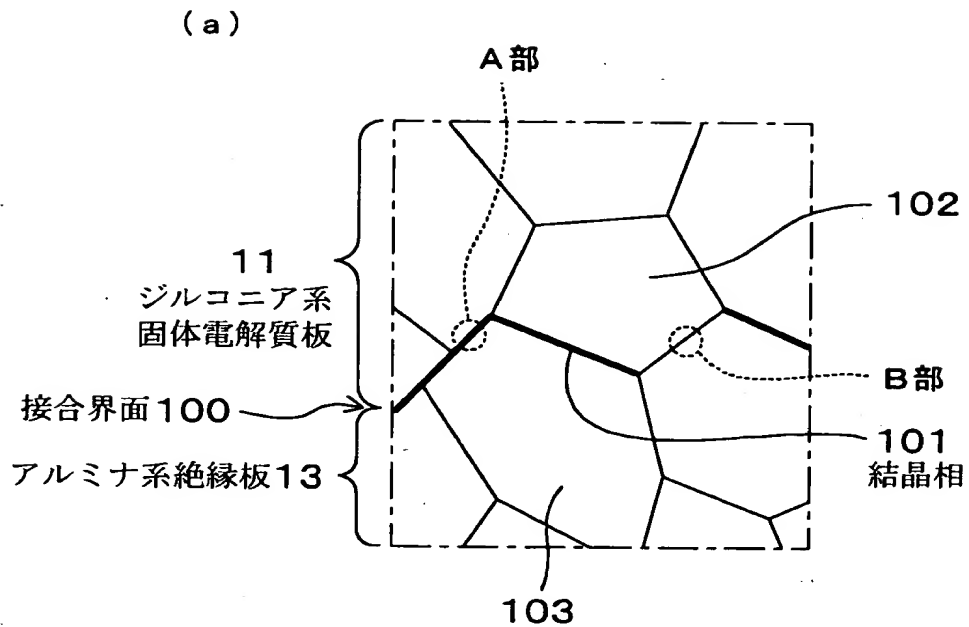
【図 2】

(図 2)

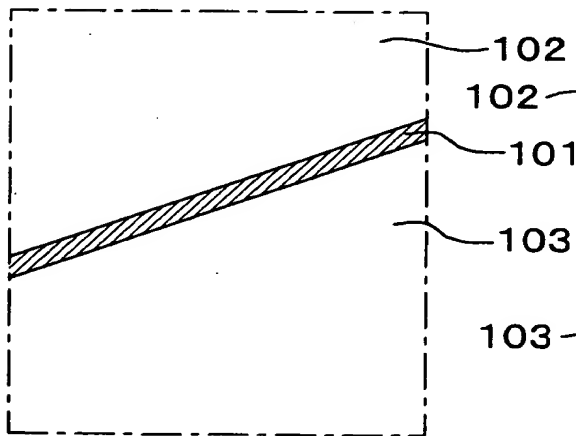


【図 3】

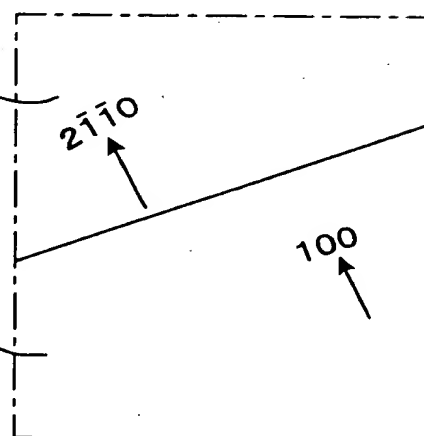
(図 3)



(b) A部拡大

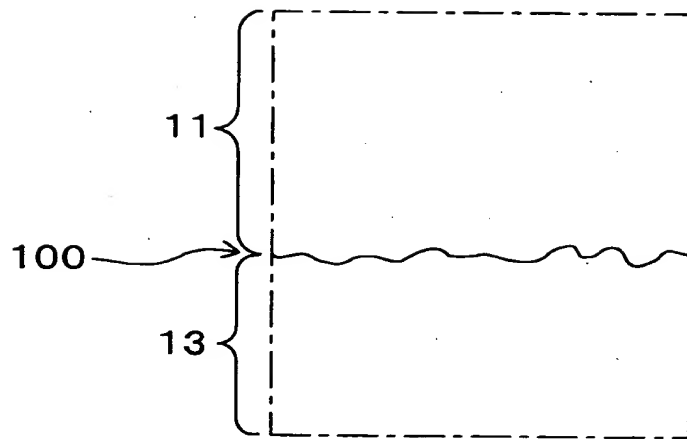


(c) B部拡大



【図 4】

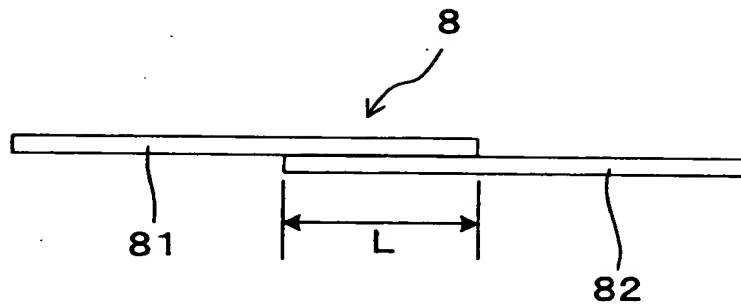
(図 4)



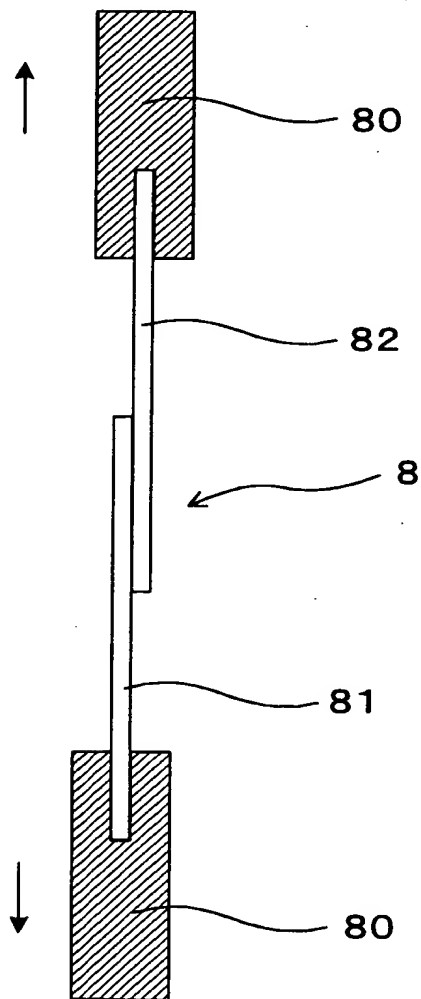
【図5】

（図5）

（a）

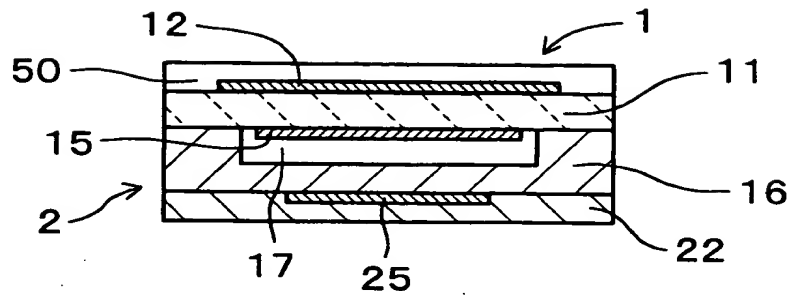


（b）



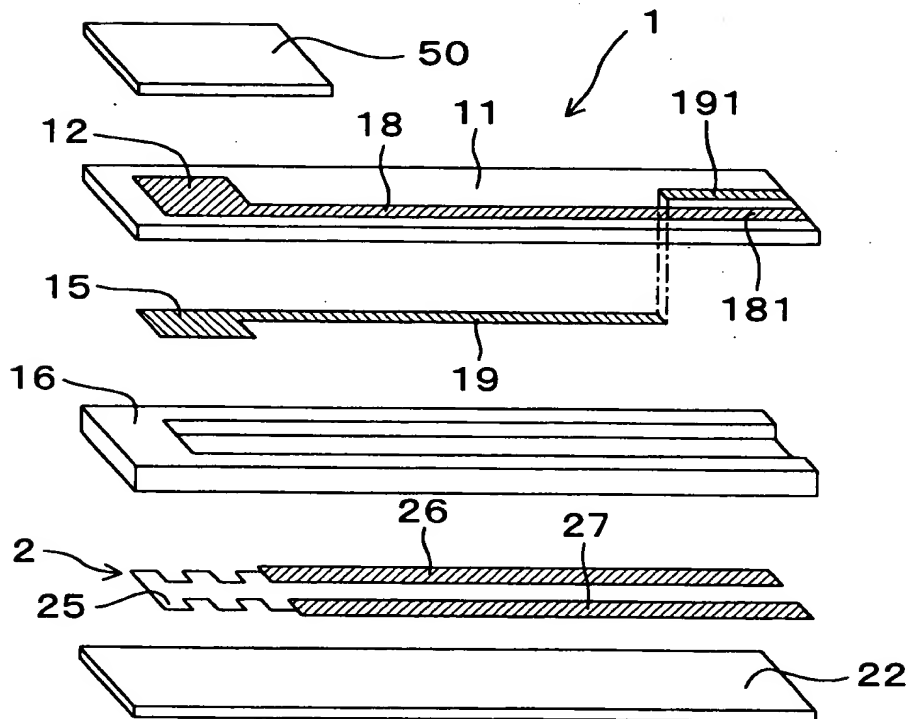
【図 6】

• (図 6)



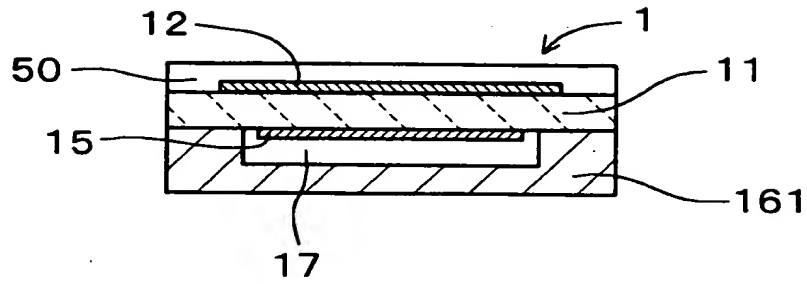
【図 7】

(圖 7)



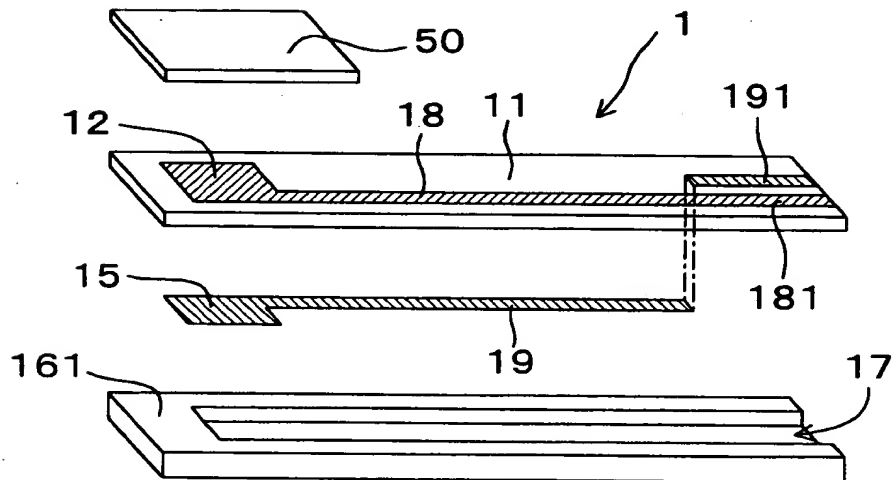
【図 8】

(図 8)



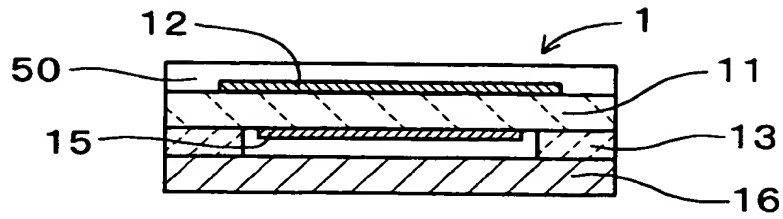
【図 9】

(図 9)



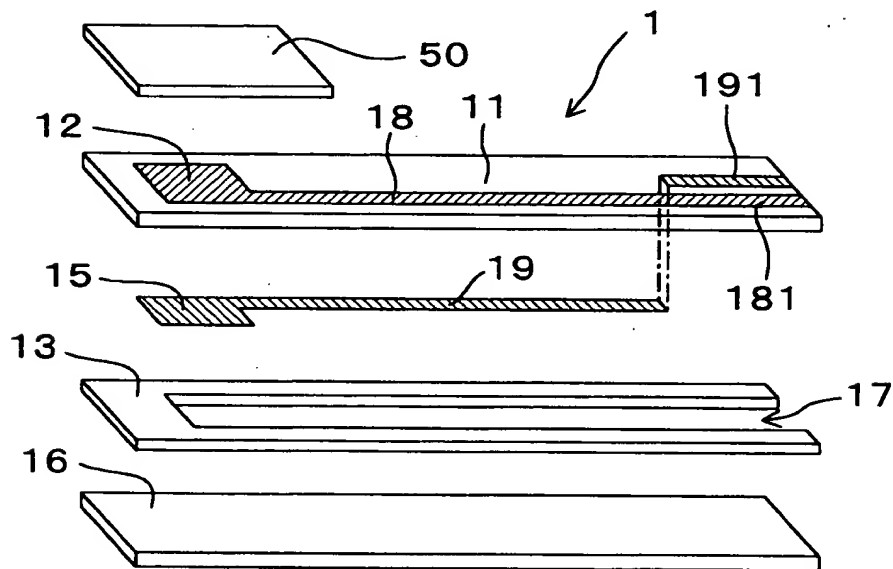
【図10】

・(図10)



【図11】

(図11)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ジルコニア系固体電解質板とアルミナ系絶縁板との間の接合界面において強固に接合された積層型ガスセンサ素子及びこのような素子を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 ジルコニア系固体電解質板 1 1 とアルミナ系絶縁板 1 3 を積層して接合することにより構成されている。上記ジルコニア系固体電解質板 1 1 と上記アルミナ系絶縁板と 1 3 の接合界面の少なくとも一部には SiO_2 を含む結晶相を介在させる。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-183536
受付番号	50000763212
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 12 年 6 月 20 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004260
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
【氏名又は名称】	株式会社デンソー

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079142
【住所又は居所】	愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 26 番 19 号 名駅永田ビル 高橋特許事務所

【氏名又は名称】	高橋 祥泰
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100110700
【住所又は居所】	名古屋市中村区名駅三丁目 26 番 19 号 名駅永 田ビル高橋特許事務所

【氏名又は名称】	岩倉 民芳
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー